

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-12627

(P2002-12627A)

(43)公開日 平成14年1月15日(2002.1.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト*(参考)
C 0 8 F 220/02		C 0 8 F 220/02	4 H 0 0 3
B 0 1 J 39/20		B 0 1 J 39/20	E 4 J 1 0 0
			G
C 0 8 F 222/02		C 0 8 F 222/02	
C 0 9 K 3/00	1 0 8	C 0 9 K 3/00	1 0 8 A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2000-344483(P2000-344483)	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成12年11月10日(2000.11.10)	(72)発明者	前田 喜浩 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(31)優先権主張番号	特願平11-324414	(72)発明者	逸見 暁子 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(32)優先日	平成11年11月15日(1999.11.15)	(74)代理人	100073461 弁理士 松本 武彦
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(31)優先権主張番号	特願2000-124053(P2000-124053)		
(32)優先日	平成12年4月25日(2000.4.25)		
(33)優先権主張国	日本(J P)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 水溶性重合体及びその用途

## (57)【要約】

【課題】 高カルシウムイオン捕捉作用を示し且つ高硬度水下においても高クレー分散作用を示す特定の水溶性重合体、及び該重合体を含有してなる洗剤組成物、さらには該水溶性重合体の特徴を活かした洗剤組成物以外の用途を提供する。

【解決手段】 本発明の特定の水溶性重合体は、カルシウムイオン捕捉能0.40以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が0.50以上であることを特徴とし、好ましくは、必須成分として、カルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと高硬度水下におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bを配合してなる。この該水溶性重合体を用いてなる洗剤組成物は、高硬度の水下でも良好な洗浄力を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】カルシウムイオン捕捉能が0.40以上、且つ高硬度水下におけるクレー分散能が0.50以上である、水溶性重合体。

【請求項2】モノエチレン性不飽和モノカルボン酸

(塩)単量体及び／又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸(塩)単量体由来の構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸系重合体を必須とする、請求項1に記載の水溶性重合体。

【請求項3】必須成分として、カルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと、高硬度水下におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bを配合してなる重合体混合物であって、該重合体混合物の物性が、カルシウムイオン捕捉能0.40以上、且つ高硬度水下におけるクレー分散能が0.60以上である、請求項1または2に記載の水溶性重合体。

【請求項4】配合割合が重量比で、重合体A／重合体B＝20／80～95／5の比率である、請求項3に記載の水溶性重合体。

【請求項5】請求項1から4までのいずれかに記載の水溶性重合体を含有してなる、洗剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の機能を有する水溶性重合体、及び該重合体を含有してなる洗剤組成物その他、前記水溶性重合体の用途に関する。

【0002】

【従来の技術】洗剤の主成分としては界面活性剤、特に主としてアニオン系の界面活性剤が使用されている。このアニオン系の界面活性剤は、水中に硬度成分であるカルシウムイオンやマグネシウムイオン等が存在していると、これらと塩を形成し不溶化するため、洗浄力が顕著に低下する傾向にある。そこで、これら硬度成分を捕捉し、洗剤組成物の洗浄力を向上させるため、高いカルシウムイオン捕捉能を有する重合体をビルダーとして添加している。また、泥汚れ、即ち無機粒子(クレー)に対する分散作用、これは洗浄においては白布に対する再汚染防止作用として顕著に表れるが、これらに対する作用としては、水溶性ポリカルボン酸系重合体が非常に特徴あるものである。

【0003】上記水溶性ポリカルボン酸系重合体の1種である、多くのカルボキシル基を有するアクリル酸系重合体、マレイン酸／アクリル酸系共重合体等は、従来から、カルシウムイオン捕捉作用およびクレー分散作用を有することが知られている。アクリル酸系重合体の製造方法としては、特開昭62-270605、特開平5-239114等、またマレイン酸／アクリル酸系共重合体の製造方法としては、特開平5-247143、特公平3-2167、特公平3-14046、特許第2574144号等種々開示されており、これらの作用を向上

させる工夫がなされている。これらポリカルボン酸系重合体は、前記作用を有する特徴を活かし、前記例示文献の他、特開平11-35989等非常に種々の文献により洗剤組成物として好適であると開示されている。

【0004】ところで、マレイン酸／アクリル酸系共重合体は、非常に高いカルシウムイオン捕捉作用を有するものの、クレー分散作用に関しては、低硬度条件下では満足させるものの、特に水の硬度の高い条件下においては殆どその効果を示さない。他方、アクリル酸系重合体では、高硬度水下においてもクレー分散作用は有するが、カルシウムイオン捕捉作用に関しては非常に劣るものである。これは、一般的に、分子量が高いほど、カルシウムイオン捕捉作用は高くなるが、クレー分散作用は低くなり、特に高硬度水下においては顕著に低くなる傾向にあり、また分子量が低いほど、クレー分散作用は高くなるがカルシウムイオン捕捉作用は低くなる傾向にあるためである。従って、一方の性能を求めれば他方の性能が悪化するというジレンマに陥ってしまうという問題点を抱えていた。

【0005】そのため、カルシウムイオン等の硬度成分を捕捉する作用、及び無機粒子に対する分散作用の両者の性能を同時に求めることは、洗剤組成物の洗浄力を向上させるため、特に高硬度水下における洗浄力を高めるためには、非常に重要であり、従来、種々の工夫がなされている。例えば、上記文献の例示のごとく、あるカルボキシル基を有する重合体においてその重合体の分子量や製法等の改善が試みられている。しかし、結果的には、一方の特徴は一定のレベルで抑えて他方の特徴を非常に活かすような重合体の設計とするか、或は両者の性能をバランス良く、即ち、両者ともある一定レベルの重合体の設計とする工夫が限界であり、必ずしも双方の特徴を高いレベルで活かすことはできていなかった。その結果、洗剤組成物として十分な効果を発揮しているとは必ずしも言えるものではなかった。

【0006】これらとは全く別に、特開平11-100592には特定の2種以上の重合体を組み合わせる洗剤組成物が開示されている。しかし、これら組み合わせるべき個々の重合体の前記両性能に対する作用効果が規定されておらず、そのため、組み合わせることによって得られた重合体の混合物においても前記両性能に対する作用効果が向上したと言えるものではなく、両性能を同時に高いレベルにするという工夫はなされていなかった。従って、洗剤組成物として、特に高硬度水下においての洗浄力は十分ではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、高カルシウムイオン捕捉作用を示し且つ高硬度水下においても高クレー分散作用を示す特定の水溶性重合体、及び該重合体を含有してなる洗剤組成物、さらには該水溶性重合体の特徴を活かした洗剤組成物以外の用途



を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するため、洗剤組成物として、特に高硬度水下において非常に高い洗浄力を有するためには、高いカルシウムイオン捕捉作用を有し且つ高硬度水下におけるクレイ分散作用も高レベルで有する重合体を見出すことが特に重要と考え鋭意検討を行った。その結果、その重合体

が持つ物性として、カルシウムイオン捕捉能0.40以上且つ高硬度水下におけるクレイ分散能が0.50以上であることが、例えば洗剤組成物用の重合体として非常に有用であることを見出した。

【0009】このような物性は、ポリカルボン酸系重合体の1種のみ、すなわち、単独で得ることも出来るが、例えば、それぞれ異なる特定の機能を有する2種の重合体を組み合わせることにより得ることも出来る。そして、後者のようにして得られる重合体混合物が、高カルシウムイオン捕捉作用を示し且つ高硬度水下においても高いクレイ分散作用を有することを確認した。そして、上記特定の物性を有する、これら重合体単独および/または混合物を含有してなる洗剤組成物が高硬度水下においても非常に高い洗浄力を有することを確認した。上記課題を解決するため、本発明は、以下の構成を提供する。

【0010】① カルシウムイオン捕捉能が0.40以上、且つ高硬度水下におけるクレイ分散能が0.50以上である、水溶性ポリカルボン酸系重合体。

② モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体及び/又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位を有する、水溶性重合体。

③ 必須成分として、カルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと高硬度水下におけるクレイ分散能が0.65以上である重合体Bを配合してなる重合体混合物であって、該重合体混合物の物性が、カルシウムイオン捕捉能0.40以上且つ高硬度水下におけるクレイ分散能が0.60以上である、水溶性重合体。

【0011】④ 上記③の重合体混合物において、配合割合が重量比で、重合体A/重合体B=20/80~95/5の比率である、水溶性重合体。

⑤ 上記①から④までのいずれかに記載の水溶性重合体を含有してなる、洗剤組成物。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明である、高カルシウムイオン捕捉作用を示し且つ高硬度水下においても高クレイ分散作用を示す特定の水溶性重合体、及び該重合体を含有してなる洗剤組成物、さらには該水溶性重合体の特徴を活かした洗剤組成物以外の用途について詳細に説明する。[特定の重合体]本発明における特定の水溶性重合体は、単一物または混合物であって、そのカルシウムイオン捕捉能が0.40以上、且つ高硬度水下における

クレイ分散能が0.50以上であることを特徴とする。このような物性を備える特定の重合体の好ましい例としては、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体及び/又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物を挙げることが出来る。

【0013】具体的には、例えば、必須成分としてカルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと高硬度水下におけるクレイ分散能が0.65以上である重合体Bを配合してなる水溶性ポリカルボン酸系重合体混合物であり、この混合物において、さらに好ましくは、その配合割合が重量比で、重合体A/重合体B=20/80~95/5の比率である。なお、カルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレイ分散能についての定義及び測定方法については、実施例の項で説明する。このように、例えば、それぞれ異なる物性を持つ、重合体Aと重合体Bを混合することで、本発明の特定の物性を持つ水溶性重合体を得ることができるが、本発明の重合体を得る方法は混合する方法に限定されるものではない。

【0014】上記特定のパラメータを満たす本発明の水溶性重合体の好ましい例においては、上記した様に、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位及び/又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物を必須とするが、これら水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物の、本発明にかかる水溶性重合体への含有量（配合量）は、水溶性重合体全体としての物性が上記特定のパラメータを満たせば特に限定されるものではない。本発明の水溶性重合体の全体を100重量%とすると、好ましくは、上記水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物の含有量が、50重量%以上である（具体的には50~100重量%の範囲の含有量である）。より好ましくは70重量%以上（具体的には70~100重量%の範囲の含有量）、より好ましくは80重量%以上（具体的には80~100重量%の範囲の含有量）、もっとも好ましくは90重量%以上（具体的には90~100重量%の範囲の含有量）である。

【0015】本発明の水溶性重合体における、上記水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物の含有量（配合量）が、50重量%未満である場合には、本発明の特徴であるカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレイ分散能の両パラメータの何れか一方または双方とも満たさなくなる恐れがあり好ましくない。特に、高硬度の水下における洗浄力を持たせることが困難になる。なお、本発明の水溶性重合体における、上記該水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物以外の他の配合成分としては、特に限定されるものではなく、必要に応じ目的に合わせて、上記範囲内で配合すれば良



い。

【0016】ここで、本発明の水溶性重合体の実施形態においては、必須成分としてカルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと、高硬度水におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bを配合してなる重合体混合物を含有することが好ましい。より好ましくはその配合割合が重量比で、重合体A/重合体B=20/80~95/5の比率であることである。この実施形態において、配合する対象が、上記に該当する、重合体Aと重合体Bを必須的に含む重合体混合物である場合には、重合体Aと重合体Bの合計量が、本発明の水溶性重合体への配合量（含有量）と考える。本発明の水溶性重合体においては、本発明で規定する特定のパラメータ物性を満たす、本発明の水溶性重合体全体を100重量%とした時の含有量がわかれば、上記の重量比で、重合体Aと重合体Bの実際の配合量（含有量）を算出することが可能である。

【0017】例えば、本発明の実施形態の1つである、必須成分としてカルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと、高硬度水におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bを配合してなる、重合体混合物を含有することによって得られた本発明の水溶性重合体であっても、重合体Aと重合体Bの合計量で算出できるその含有量（本発明にかかる水溶性重合体全体に対する含有量）は、結果としての水溶性重合体全体が上記の特定のパラメータを満たせば特に限定されるものではないが、本発明の水溶性重合体全体を100重量%とすると、好ましくは、上記重合体Aと重合体Bの合計量の含有量が、50重量%以上である（具体的には50~100重量%の範囲の含有量である）。より好ましくは70重量%以上（具体的には70~100重量%の範囲の含有量）、さらに好ましくは80重量%以上（具体的には80~100重量%の範囲の含有量）、最も好ましくは90重量%以上（具体的には90~100重量%の範囲の含有量）である。

【0018】なお、本発明の水溶性重合体における、本発明で特定するパラメータ物性を満たす重合体あるいは重合体混合物の含有量は、得られる水溶性重合体の所望の物性で決定すればよい。その含有量としては、好ましくは、上記の含有量を採用することができる。上記特定のパラメータを満たす本発明の水溶性重合体において含有される、上記の、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位及び／又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物は、より具体的には、本明細書に記載されている、所定の重合体を製造する原料である、各種単量体を含む単量体成分を用いて重合することによって得ることができる。

【0019】より具体的には、これら本発明の水溶性重

合体を得るために、使用する水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物にあつては、本明細書で記載されている、所定の水溶性ポリカルボン酸系重合体を製造する原料である、各種単量体を含む単量体成分を用いて重合することによって得られた、エチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位及び／又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物を用いることが好ましい形態である。以下、本発明における特定の水溶性重合体における各構成要件について、具体的にさらに詳細に説明する。

【0020】（水溶性重合体の物性）本発明における特定の水溶性重合体の物性は、カルシウムイオン捕捉能が0.40以上且つ高硬度水におけるクレー分散能が0.50以上、好ましくはカルシウムイオン捕捉能が0.40以上且つ高硬度水におけるクレー分散能が0.60以上である。これらカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水におけるクレー分散能の両パラメータを満たすことで、例えば、該水溶性重合体を含有させてなる洗剤組成物は、低硬度水では勿論、高硬度水においても非常に優れた洗浄力を発揮する。カルシウムイオン捕捉能0.40未満では、カルシウム等の硬度成分の捕捉が十分でなく、前述の通り特に高硬度水において、界面活性剤の不溶化を招き洗浄力が低下する恐れがあり好ましくない。また、高硬度水におけるクレー分散能が0.50未満では泥汚れ（無機粒子）に対する分散作用が十分でないため、特に白布の再汚染防止能が悪化する恐れがあり好ましくない。

【0021】（水溶性ポリカルボン酸系重合体）本発明における水溶性ポリカルボン酸系重合体は、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体及び／又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位を有する水溶性の重合体である。モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体としては、具体的には、例えば、アクリル酸（塩）、メタクリル酸（塩）、クロトン酸（塩）、 $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸（塩）等が挙げられ、これらを単独で用いても良いし、2種以上の混合物として用いても良い。これらの中で特に好ましくはアクリル酸（塩）、メタクリル酸（塩）及びこれらの混合物である。

【0022】ここで（塩）とは、本発明においては、酸型でも、部分塩型でも、完全塩型でも、あるいはこれらの混合物でも良いことを表し、以下これらを単に（塩）とのみ表記する。塩としては、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。これらの塩は単独で用いても良いし、2種以上の混合物として用いても良い。塩とする場合においての好ましい形態は、ナトリウム、カリウム等のアル



カリ金属塩であり、特に好ましくはナトリウム塩である。

【0023】モノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体としては、具体的には、例えば、マレイン酸

（塩）、フマル酸（塩）、イタコン酸（塩）、シトラコン酸（塩）、或はこれらのうち無水物が存在するものはその無水物等が挙げられ、これらを単独で用いても良いし、2種以上の混合物として用いても良い。これらの中で特に好ましくはマレイン酸（塩）、及びその無水物、フマル酸（塩）、或はこれらの混合物である。本発明における該水溶性重合体においては、必要に応じて、スルホン酸（塩）基を含有するモノエチレン性単量体（塩）由来の構造を有しても良く、さらに場合によっては、他の共重合体可能な、例えば水酸基を含有するようなモノエチレン性不飽和単量体由来の構造を有しても良い。スルホン酸基を導入することで、場合によっては本発明の課題の一つである高硬度水下におけるクレー分散能が非常に向上することがある。

【0024】スルホン酸（塩）基を含有するモノエチレン性単量体（塩）としては、例えば、ビニルスルホン酸（塩）、アリルスルホン酸（塩）、メタリルスルホン酸（塩）、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸（塩）、スチレンスルホン酸（塩）、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（塩）、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸（塩）等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上の混合物で用いても良い。好ましくは、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸（塩）である。

【0025】本発明における該水溶性重合体の重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは500～200000、より好ましくは1000～100000である。より好ましくは、2000～80000である。重量平均分子量が500未満ではカルシウムイオン捕捉能が著しく低下する恐れがあり好ましくなく、また、重量平均分子量が200000を越えると高硬度水下におけるクレー分散能が著しく悪化する恐れがあり好ましくない。なお、重量平均分子量の測定方法については、実施例の項で説明する。本発明における該水溶性重合体の実施の形態としては、勿論、一の製造工程において得られるいわゆる一剤の重合体であっても良いし、それぞれ別の製造工程において製造された2種以上の重合体を含む混合物であっても良い。

【0026】2種の重合体の混合物としては、具体的には、例えば、必須成分としてカルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと高硬度水下におけるクレ

ー分散能が0.65以上である重合体Bを配合してなる重合体混合物であり、好ましくはその配合割合が重量比で、重合体A/重合体B=20/80～95/5の比率である重合体混合物が挙げられる。ここで例示した重合体混合物を、以下では本発明における特定の重合体混合物と表記し、以下で詳細に説明する。（本発明における特定の重合体混合物）本発明における特定の重合体混合物は、必須成分としてカルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと高硬度水下におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bとを配合してなる。

【0027】これにより、本発明の本質的な目的である、カルシウムイオン捕捉能が0.40以上であり且つ高硬度水下におけるクレー分散能が0.50以上である水溶性重合体、好ましくはカルシウムイオン捕捉能が0.40以上であり且つ高硬度水下におけるクレー分散能が0.60以上である水溶性重合体を得ることができる。上記重合体Aと重合体Bの配合比率は、上記特定のパラメータを満たせば特に限定されるものではないが、好ましくは、重量比で、重合体A/重合体B=20/80～95/5、より好ましくは30/70～90/10である。これらの配合比率から外れると、カルシウムイオン捕捉能あるいは高硬度水下におけるクレー分散能の何れかのパラメータが満たされなくなる恐れがあり好ましくない。

【0028】次に、本発明の重合体混合物における必須成分である重合体A及び重合体Bについて説明する。

<重合体A>本発明の重合体混合物における必須成分である重合体Aは、カルシウムイオン捕捉能が0.45以上、好ましくは0.47以上さらに好ましくは、0.49以上となる物性を有する重合体であり、非常に高いカルシウムイオン捕捉能を有することを特徴とする。該重合体Aは、上記パラメータを満たせば特に限定されるものではないが、好ましくは以下に示す水溶性ポリカルボン酸系重合体である。

【0029】上記カルシウムイオン捕捉能を満たす水溶性ポリカルボン酸系重合体としては、例えば、マレイン酸（系）重合体（塩）、フマル酸（系）重合体（塩）、アクリル酸/マレイン酸（系）共重合体（塩）、メタクリル酸/マレイン酸（系）共重合体（塩）、アクリル酸/フマル酸（系）共重合体（塩）、メタクリル酸/フマル酸（系）共重合体（塩）等が挙げられ、これらは1種のみを用いても良く、2種以上の混合物として用いても良い。これら重合体のうち、特に好ましくは、アクリル酸/マレイン酸（系）共重合体（塩）、アクリル酸/フマル酸（系）共重合体（塩）である。共重合体の組成比率は任意であるが、好ましくはmol比で10/90～90/10、より好ましくは20/80～80/20である。

【0030】これら重合体の重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは1000～200000、



より好ましくは3000～100000である。重量平均分子量が1000未満であるとカルシウムイオン捕捉能が著しく低下する恐れがあり好ましくない。また、重量平均分子量が200000を越えると、例えば洗剤組成物として使用する場合、水への溶解性が問題となるが、200000を越える高分子量体はたとえ水溶性を有していても、その溶解速度が著しく遅くなる恐れがあり、そのため結果的に十分な効果が得られなく恐れがあり好ましくない。本発明において(系)とは、例えば、マレイン酸(系)重合体においては、マレイン酸由来の構造単位の含有量が90mol%以上であり他の共重合可能な単量体由来の構造単位が10mol%以下で含有している重合体、マレイン酸/アクリル酸(系)重合体においては、マレイン酸とアクリル酸のそれぞれの単量体由来の構造単位の合計量が90mol%以上であり他の共重合可能な単量体由来の構造単位が10mol%以下で含有している重合体であることを表し、以下これらを単に(系)とのみ表記する。他の共重合可能な単量体としては、上記重合体Aの物性を損なわないものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは水溶性モノエチレン性単量体、特に好ましくはカルボン酸含有単量体、スルホン酸含有単量体、水酸基含有単量体である。

【0031】上記重合体における、他の共重合可能な単量体由来の構造単位の含有量は、好ましくは10mol%以下であるが、より好ましくは5mol%未満であり、さらに好ましくは、3mol%未満であり、最も好ましくは含有されていないことである。つまり、本発明の、上記重合体における、これら他の共重合可能な単量体由来の構造単位の含有量の範囲は、10mol%以下の範囲である。より好ましくは0～5mol%の範囲であり、さらに好ましくは0～3mol%の範囲である。重合体Aとして、特に好ましい形態は、重量平均分子量が3000～100000である、組成比がmol比で20/80～80/20であるアクリル酸/マレイン酸(系)共重合体(塩)、アクリル酸/フマル酸(系)共重合体(塩)、および、これらの混合物であり、塩である場合はナトリウム塩、カリウム塩である。そして、最も好ましい形態は、他の成分が含有されていない上記のアクリル酸/マレイン酸共重合体(塩)、アクリル酸/フマル酸共重合体(塩)であり、塩である場合はナトリウム塩、カリウム塩である。

【0032】なお、特に限定されるものではないが、重合体Aの製造法としては、従来公知の方法が援用される等して良く、上記特に好ましい形態であるアクリル酸/マレイン酸共重合体(塩)等を製造する際には、好ましくは、水系溶媒中で攪拌均一重合を行うことである。

<重合体B>本発明の重合体混合物におけるもう一方の必須成分である重合体Bは、高硬度水下におけるクレール分散能が0.65以上、好ましくは0.70以上、さら

に好ましくは0.75以上となる物性を有する重合体であり、高硬度水下においても非常に高いクレール分散能を有することを特徴とする。該重合体Bは、上記パラメータを満たせば特に限定されるものではないが、好ましくは以下に示す水溶性ポリカルボン酸系重合体である。

【0033】上記高硬度水下におけるクレール分散能を満たす水溶性ポリカルボン酸系重合体としては、例えば、アクリル酸(系)重合体(塩)、メタクリル酸(系)重合体(塩)、 $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸(系)重合体(塩)、アクリル酸/スルホン酸基含有単量体(系)共重合体(塩)、メタクリル酸/スルホン酸基含有単量体(系)共重合体(塩)、アクリル酸/水酸基含有単量体(系)共重合体(塩)、メタクリル酸/水酸基含有単量体(系)共重合体(塩)等が挙げられ、これらは1種のみを用いても良く、2種以上の混合物として用いても良い。これら重合体のうち、特に好ましくは、アクリル酸(系)重合体(塩)、アクリル酸/スルホン酸基含有単量体(系)共重合体(塩)である。また、スルホン酸基含有単量体由来の構造単位の含有量は、好ましくは5～50mol%、より好ましくは10～30mol%である。

【0034】スルホン酸基含有単量体としては、例えば、ビニルスルホン酸(塩)、アリルスルホン酸(塩)、メタリルスルホン酸(塩)、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸(塩)、スチレンスルホン酸(塩)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸(塩)等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上の混合物で用いても良い。好ましくは、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸(塩)である。

【0035】これら重合体の重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは1000～100000、より好ましくは1000～10000である。重量平均分子量がこれらの範囲より逸脱すると、高硬度水下におけるクレール分散能は著しく低下する恐れがあり好ましくない。従って、重合体Bとして、特に好ましい形態は、重量平均分子量が1000～10000である、アクリル酸(系)重合体(塩)、アクリル酸/スルホン酸基含有単量体(系)共重合体(塩)およびこれらの混合物であり、スルホン酸基含有単量体を用いる場合は、好ましい単量体としては-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸(塩)であり、これら単量体由来の構造単位の含有量は好ましくは10～30mol%である。なお、塩であ



る場合はナトリウム塩、カリウム塩である。そして、最も好ましい形態は、他の成分が含有されていない上記のアクリル酸重合体（塩）、アクリル酸／スルホン酸基含有単量体共重合体（塩）およびこれらの混合物であり、スルホン酸基含有単量体を用いる場合は、好ましい単量体としては 3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸（塩）であり、これらの単量体由来の構造単位の含有量は好ましくは 10～30 mol % である。なお、塩である場合はナトリウム塩、カリウム塩である。

【0036】重合体 B の製造においても、重合体 A の製造と同様に、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を援用すれば良いが、上記特に好ましい形態であるアクリル酸重合体（塩）、アクリル酸／スルホン酸基含有単量体共重合体（塩）等の製造をする際には、好ましくは水系溶媒中で攪拌均一重合を行うことである。

<特定の水性重合体の製造方法>次に、本発明の特定の水性重合体の製造方法について詳細に説明する。本発明におけるカルシウムイオン捕捉能 0.40 以上かつ高硬度水下におけるクレード分散能が 0.50 以上である特定の水性重合体の製造方法は、特に限定されるものではないが、具体的に好ましくは、例えば、カルシウムイオン捕捉能が 0.45 以上である重合体 A と高硬度水下におけるクレード分散能が 0.65 以上である重合体 B を重量比で重合体 A / 重合体 B = 20 / 80 ~ 95 / 5 の比率で混合し、該重合体混合物を 50 重量%以上配合する方法である。

【0037】ここで、重合体 A 及び重合体 B は前述の通りである。また、重合体 A と重合体 B の混合比率も前述の通りであり、重量比で重合体 A / 重合体 B = 20 / 80 ~ 95 / 5、より好ましくは 30 / 70 ~ 90 / 10 である。さらに、該重合体混合物の、特定の水性重合体における配合量についても、前述の通りであり、重合体 A と重合体 B の合計量で 50 重量%以上、より好ましくは 80 重量%、さらに好ましくは 90 重量%以上である。以下では、本発明の製造方法における重合体 A と重合体 B の混合方法について説明する。重合体 A と重合体 B の混合方法は、特に限定されないが、例えば、次に示すような方法が挙げられる。

【0038】① 重合体 A 及び重合体 B 双方とも予め製造した後、所望の比率となるようにこれらを混合する。

② 一方の重合体を予め製造する。次に、他方の重合体を製造しながら、この予め製造された重合体を、所望の比率となるように添加して、結果として混合物を製造する。

③ 一方の重合体を製造し、所望の比率となるように、引き続き他方の重合体の製造を行ない、結果として混合物を製造する。

これらのうち、重合体混合物の設計の簡便さ、及び品質

の安定性の面から、①の方法が好ましい。

【0039】次に、上記①～③についてさらに詳しく説明する。①の方法については、具体的には、双方を溶液状態で混合する溶液-溶液混合、双方を粉末状態で混合する粉末-粉末混合、また一方が溶液で他方が粉末状態で混合する溶液-粉末混合等が挙げられる。混合後の状態が溶液状態である溶液-溶液混合及び溶液-粉末混合においては、攪拌することにより、全体として均一である混合物溶液が得られる。混合後の状態が粉末状態である粉末-粉末混合においては、全体として均一とするためには、好ましくは双方の重合体が微粉砕された粉末で、十分に混合攪拌されている必要がある。全体として均一でない場合、即ち、混合物成分に偏りがある場合、その偏りのある特定の部分では、本発明の特徴であるカルシウムイオン捕捉能 0.40 以上かつ高硬度水下におけるクレード分散能が 0.50 以上である特定の機能を満たさなく恐れがある。

【0040】本方法においては、重合体 A 及び重合体 B を予め製造しておく場合があるが、これらの製造方法については、前述の通り、特に限定はされるものではないが、好ましくは水系溶媒中での攪拌均一重合である。双方または何れか一方を粉末状態として用いる際の、粉末化方法においても、特に限定されるものではなく、従来公知の方法により粉末化すれば良い。なお、ここで粉末状態とは広い意味で用いることとし、いわゆる粉末状、顆粒状、ペレット状、さらには場合によっては、ペースト状、ゲル状等の全てを含むものとする。以上の通りの方法により、全体として均一な混合物が溶液状、あるいは粉末状で得られる。勿論、混合物の性状は目的に応じた状態とすれば良く、溶液状で得られた混合物を場合によっては粉末状にしても良く、粉末状で得られた混合物でも場合によっては溶液状として使用しても構わない。

【0041】次に②の方法について説明する。この方法は、一方の重合体の製造中に、他方の予め製造されている重合体を、所望の比率となるように添加することにより、混合物を得るというものである。重合体の製造方法については前述の通りである。予め製造されている重合体の添加方法については、特に限定されるものではなく、重合初期、重合途中、重合終了間際の何れの時においても良く、一括投入でも、間欠投入でも、連続投入でも良く、また均一投入でも、不均一投入でも構わない。溶液状で添加しても粉末状で添加しても構わない。目的に合わせ必要に応じて、適宜設定すれば良い。但し、実質上重合が終了した後に、予め製造されている重合体を添加するのは、上記①の方法に他ならないことになる。

【0042】さらに③の方法について説明する。この方法は、一方の重合体を製造し、所望の比率となるように、さらに引き続いて他方の重合体を製造するものである。この方法は、上記②の方法における、一方の重合体の製造中において予め製造されている重合体を初期一括



添加する方法の変形方法である。②の方法との相違点は、一方の重合体の製造が完了しないうちに他方の重合体の製造も開始することであり、一種の連続重合的要素をもつ。この一種の連続重合的方法は、同一の反応釜において行われても良いし、2以上の反応釜において連続的に製造されても良い。

【0043】〔特定の水性重合体を含有してなる洗剤組成物〕引き続いて、本発明のさらに別の課題である特定の水性重合体を含有してなる洗剤組成物について説明する。本発明における洗剤組成物は、上記水性重合体、即ち、カルシウムイオン捕捉能が0.40以上且つ高硬度水におけるクレー分散能が0.50以上、好ましくはカルシウムイオン捕捉能が0.40以上且つ高硬度水におけるクレー分散能が0.60以上である水性重合体、その一つの実施形態として、必須成分としてカルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと高硬度水におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bとを配合してなる水性重合体を含有してなることを特徴とする。

【0044】本発明の洗剤組成物においては、該水性重合体の配合量、すなわち洗剤組成物を100重量%とした時の、本発明の水性重合体の含有量が洗剤組成物全体の1~20重量%であり、界面活性剤の配合量が洗剤組成物全体の5~70重量%であると好ましく、場合により酵素を5重量%以下の範囲で添加しても良い。該水性重合体の配合量が1重量%未満であると添加効果が現れず、また20重量%を超えると、もはや添加した効果が洗浄力の向上につながらず経済的にも不利となり好ましくない。洗剤組成物の主剤である界面活性剤の量が上記の範囲を外れると、他の成分とのバランスが崩れ洗剤組成物の洗浄力に悪影響を及ぼす恐れがあり好ましくない。酵素を配合した場合、洗浄力の向上に寄与するが、5重量%を超えると、もはや添加した効果が現れず経済的にも不利となり好ましくない。

【0045】界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤およびカチオン界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを使用することができる。アニオン界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩等を挙げることができる。

【0046】ノニオン界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキル

フェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミンオキサイド等を挙げることができる。両性界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、カルボキシ型またはスルホベタイン型両性界面活性剤等を挙げることができ、カチオン界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、第4級アンモニウム塩等を挙げることができる。

【0047】本発明における洗剤組成物に配合される酵素としては、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等を使用することができる。特に、アルカリ洗浄液中で活性が高いプロテアーゼ、アルカリリパーゼおよびアルカリセルラーゼが好ましい。本発明の洗剤組成物には、必要に応じて、公知のアルカリビルダー、キレートビルダー、再付着防止剤、ソイルリリース剤、色移り防止剤、柔軟剤、蛍光剤、漂白剤、漂白助剤、香料等の洗剤組成物に常用される成分を配合してもよい。また、ゼオライトを配合してもよい。アルカリビルダーとしては、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩等を用いることができる。キレートビルダーとしては、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、DTPA（ジエチレントリアミン六酢酸）、クエン酸等を必要に応じて使用することができる。公知の水性ポリカルボン酸系ポリマーを本発明の効果を損なわない範囲で使用しても良い。

【0048】〔特定の水性重合体におけるその他の用途〕最後に、本発明のさらに別の課題である、本発明の特定の水性重合体の特徴を活かした洗剤組成物以外の他の用途について説明する。具体的には、本発明の特定の水性重合体は、無機顔料分散剤、水処理剤、繊維処理剤等の用途に用いることができる。以下、これらの好ましい実施形態について説明する。

（無機顔料分散剤）上記水性重合体を含んでなる無機顔料分散剤は、好ましくは、本発明の水性重合体からなり、必要に応じて、他の配合剤として、縮合リン酸およびその塩、ホスホン酸およびその塩、ポリビニルアルコールを用いても良い。

【0049】本発明の無機顔料分散剤中における、本発明の水性重合体の含有量は、特に限定されるものではないが、好ましくは、5~100重量%である。性能、効果に影響しない範囲で、公知の水性重合体を含んでもよい。何れの場合においても、この分散剤は、紙コーティングに用いられる重質ないしは軽質炭酸カルシウム、クレー等の無機顔料の分散剤として良好な性能を発揮する。例えば、本発明の無機顔料分散剤を無機顔料に少量添加して水中に分散することにより、低粘度でしかも高流動性を有し、かつ、それらの性能の経日安定性が良好な、高濃度炭酸カルシウムスラリーのような高濃度無機顔料スラリーを製造することができる。



【0050】本発明の無機顔料分散剤の使用量は、無機顔料100重量部に対して0.05～2.0重量部が好ましい。使用量が0.05部より少ないと、十分な分散効果が得られず、逆に2.0重量部を超えると、もはや添加量に見合った効果が得られず経済的にも不利となる恐れがあるため好ましくない。

（水処理剤）上記水溶性重合体を含んでなる水処理剤は、好ましくは、本発明の水溶性重合体からなり、必要に応じて、他の配合剤として、重合リン酸塩、ホスホン酸塩、防食剤、スライムコントロール剤、キレート剤を配合した組成物とすることもできる。性能、効果に影響しない範囲で公知の水溶性重合体を含んでもよい。いずれの場合でも、冷却水循環系、ボイラー水循環系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜等でのスケール防止に有用である。

【0051】（繊維処理剤）上記水溶性重合体を含んでなる繊維処理剤は、染色剤、過酸化剤および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つと、本発明の上記水溶性重合体を含む。本発明の繊維処理剤における本発明の水溶性重合体の含有量は、特に限定されるものではなく、好ましくは、1～100重量%である。より好ましくは、5～100重量%である。性能、効果に影響しない範囲で公知の水溶性重合体を含んでもよい。しかし、物性を考慮して、繊維処理剤中の重合体成分としては、本発明の水溶性重合体からなる、繊維処理剤の形態がより好ましい。

【0052】以下に、より実施形態に近い形での、本発明の繊維処理剤の配合例を示す。この繊維処理剤は、繊維処理における精練、染色、漂白、ソーピングの工程で使用することができる。染色剤、過酸化剤および界面活性剤としては繊維処理剤に通常使用されるものが挙げられる。上記重合体と、染色剤、過酸化剤および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つの配合比率は、たとえば、繊維の白色度、色むら、染色けんろう度の向上のためには、繊維処理剤純分換算で、本発明の水溶性重合体1重量部に対して、染色剤、過酸化剤および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを0.1～100重量部という割合で配合された組成物を繊維処理剤として用いることが好ましい。

【0053】例えば、上記純分換算で配合された繊維処理剤の所定濃度の水溶液状態が、本発明の繊維処理剤の実施形態の好ましい一つである。使用形態、使用目的により、その所定の濃度を定めることができる。特に限定されるものではない。本発明の繊維処理剤を使用できる繊維は、特に限定されないが、たとえば、木綿、麻等のセルロース系繊維、ナイロン、ポリエステル等の化学繊維、羊毛、絹糸等の動物性繊維、人絹等の半合成繊維およびこれらの織物および混紡品が挙げられる。本発明の繊維処理剤を精練工程に適用する場合は、本発明の重合体と、アルカリ剤および界面活性剤とを配合すること

が好ましい。漂白工程に適用する場合には、本発明の重合体と、過酸化剤と、アルカリ性漂白剤の分解抑制剤としての珪酸ナトリウム等の珪酸系薬剤とを配合するのが好ましい。

#### 【0054】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、「%」は「重量%」を示す。

（物性測定方法）まず、本発明において根幹をなす重要なパラメータであるカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー分散能の測定方法を述べる。参考のため、使用する重合体の重量平均分子量をも測定したので、重量平均分子量の測定方法についても併せて記載する。

#### 【0055】＜カルシウムイオン捕捉能＞

① まず、検量線用カルシウムイオン標準液として、塩化カルシウム2水和物を用いて、0.01mol/l、0.001mol/l、0.0001mol/lの水溶液をそれぞれ50g調製し、4.8%NaOH水溶液でpHを9～11の範囲に調製し、さらに4mol/lの塩化カリウム水溶液（以下4M-KCl水溶液と略す）を1mlを添加した後、マグネチックスターラーを用いて十分に攪拌して検量線用サンプル液を作製した。また、試験用カルシウムイオン標準液として、同じく塩化カルシウム2水和物を用いて、0.0012mol/lの水溶液を必要量（1サンプルにつき50g使用）調製した。

【0056】② 次に、100ccビーカーに試験サンプル（重合体）を固形分換算で10mg秤量し、①で調製した試験用のカルシウムイオン標準液50gを添加しマグネチックスターラーを用いて十分に攪拌した。さらに、検量線用サンプル液と同様に、4.8%NaOH水溶液でpHを9～11の範囲に調製し、4M-KCl水溶液を1mlを添加して試験用サンプル液を作製した。

③ このようにして作製した検量線用サンプル液、試験用サンプル液を、オリオン社製イオンアナライザーEA920を用いて、オリオン社製カルシウムイオン電極93-20により測定を行った。

【0057】④ 検量線を用いて試験用サンプル液の測定値から、サンプル（重合体）が捕捉したカルシウムイオン量を計算により求め、その値を炭酸カルシウムのg数に換算した上で、重合体固形分1g当りの捕捉量を求め、この値をカルシウムイオン捕捉能値とした。＜高硬度水下におけるクレー分散能＞

① まず、グリシン67.56g、塩化ナトリウム52.6g、1mol/lのNaOH水溶液60mlにイオン交換水を加えて600gとしたグリシン緩衝溶液を調整した。

【0058】② 塩化カルシウム2水和物を0.326



8 g、①の調整液を60 g取り、純水を加えて1000 gとし、分散液を調製した。また、固形分換算で0.1 %の重合体水溶液を調製した。

③ 約30 ccの実験に用いる一般的な試験管に、JIS試験用粉体I、8種（関東ローム、微粒：日本粉体工業技術協会）のクレー0.3 gを入れ、②の分散液27 g、重合体水溶液3 gを添加した。この時、試験液のカルシウム濃度は炭酸カルシウム換算200 ppmとなっている。

④ 試験管をパラフィルム（アメリカン・ナショナル・キャン社製、ポリプロピレン系フィルム）で密封した後、クレーが全体に分散するように軽く振り、さらに上下に20回振った。この試験管を直射日光の当たらないところに20時間静置した後、分散液の上澄みをホールピペットで5 ml採取した。

【0059】⑤ この液をUV分光器を用いて、波長380 nmの条件で、1 cmのセルで吸光度（ABS）を測定し、この値を高硬度水下におけるクレー分散能値とした。＜重量平均分子量（Mw）の測定方法＞

① GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）により測定した。測定に用いたカラムはG-3000 PWXL（東ソー製）であり、移動相はリン酸水素ナトリウム12水和物34.5 g及びリン酸二水素ナトリウム2水和物46.2 g（何れも試薬特級、以下測定に用いる試薬は全て特級を使用）に純水を加えて全量を5000 gとし、その後0.45ミクロンのメンブランフィルターで濾過した水溶液を用いた。

【0060】② ポンプはL-7110（日立製）を使用し、移動相の流量を0.5 ml/minに設定して、検出器としてはUVで波長214 nm（ウォーターズ製モデル481型）とした。その際、カラム温度は35℃一定とした。

③ さらに検量線としては、ポリアクリル酸ナトリウム標準サンプル（創和科学製）を用い、これらにより重合体の重量平均分子量を測定した。

（参考例）参考例では、本発明の水溶性重合体の成分である、カルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aとしての重合体A1及び重合体A2について、また高硬度水下におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bとしての重合体B1について以下の製造を行った。

【0061】（参考例1）重合体Aとして、モル比で50/50のマレイン酸/アクリル酸共重合体である重合体A1を製造した。即ち、温度計、攪拌機、及び還流冷却器を備えた容量2.5リットルのSUS製セパラブルフラスコにイオン交換水（以下純水と記す）を132.8 g、48%水酸化ナトリウム水溶液（以下48%NaOHと記す）400 g、及び無水マレイン酸（以下無水MAと記す）235.2 gを初期仕込し、攪拌下、該水溶液を沸点還流状態まで昇温した。次いで、攪拌下、還

流状態を維持しながら、80%アクリル酸水溶液（80%AAと記す）216 gを重合開始から180分間に渡って、35%過酸化水素水溶液57.6 gを重合開始から90分間に渡って、15%過硫酸ナトリウム水溶液（以下15%NaPSと略す）96 g、及び純水160 gを重合開始90分後から190分後まで100分間に渡って、それぞれ別々の滴下ノズルから連続的に均一速度で滴下した。さらに全ての滴下終了後30分間に渡って、沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

【0062】重合終了後、pH及び濃度調製を行い、pH7.5、固形分濃度45%の重合体A1を得た。上記の通り重量平均分子量を測定したところ10000であった。また、重合体A1のカルシウムイオン捕捉能を前記の通り測定したところ、0.49であり、本発明における重合体Aのパラメータを満たしていることが確認できた。

（参考例2）重合体Aとして、モル比で30/70のマレイン酸/アクリル酸共重合体である重合体A2を製造した。

【0063】即ち、温度計、攪拌機、及び還流冷却器を備えた容量2.5リットルのSUS製セパラブルフラスコに純水を83.0 g、48%NaOHを250 g、及び無水MA147.0 gを初期仕込し、攪拌下、該水溶液を沸点還流状態まで昇温した。次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80%AA315.0 gを重合開始から120分間に渡って、15%NaPS66.7 g、及び純水393.3 gを重合開始から130分間に渡って、それぞれ別々の滴下ノズルから連続的に均一速度で滴下した。さらに全ての滴下終了後30分間に渡って、沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

【0064】重合終了後、pH及び濃度調製を行い、pH7.5、固形分濃度40%の重合体A2を得た。上記の通り重量平均分子量を測定したところ50000であった。また、重合体A2のカルシウムイオン捕捉能を前記の通り測定したところ、0.50であり、本発明における重合体Aのパラメータを満たしていることが確認できた。

（参考例3）重合体Bとして、低分子量のアクリル酸単独重合体である重合体B1を製造した。

【0065】即ち、温度計、攪拌機、及び還流冷却器を備えた容量2.5リットルのSUS製セパラブルフラスコに純水560 gを初期仕込し、攪拌下、沸点還流状態まで昇温した。次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、360 gの80%AA、及び283 gの48%NaOHを重合開始から240分間に渡って、56 gの15%NaPS及び600 gの純水を重合開始から250分間に渡って、それぞれ別々の滴下ノズルから連続的に均一速度で滴下した。さらに全ての滴下終了後30分間に渡って、沸点還流状態を維持して、重合を完了した。重合終了後、pH及び濃度調製を行い、pH7.5、固形



分濃度 45% の重合体 B 1 を得た。同様に重量平均分子量を測定したところ 3500 であった。

【0066】また、重合体 B 1 の高硬度水下におけるクレ－分散能を測定したところ 0.90 であり、本発明における重合体 B のパラメータを満たしていることが確認できた。

(実施例 1) 実施例 1 では、参考例で得られたカルシウムイオン捕捉能が 0.45 以上である重合体 A としての重合体 A 1 及び重合体 A 2、また高硬度水下におけるクレ－分散能が 0.65 以上である重合体 B としての重合

体 B 1 を用いて、本発明の水溶性重合体を製造した。そして得られた水溶性重合体のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレ－分散能を測定した。

【0067】(実施例 1-1) 重合体 A として参考例 1 で得られた重合体 A 1 を乾燥して得られた粉末 3 g と、重合体 B として参考例 3 で得られた重合体 B 1 を乾燥して得られた粉末 7 g とを乳鉢に入れ、乳棒で完全に均一になるまで混合した。このようにして、重合体 A/重合体 B の重量比が 30/70 である水溶性重合体 1-1 を製造した。水溶性重合体 1-1 のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレ－分散能の測定結果は表 1 に示した。

(実施例 1-2) 実施例 1-1 において、重合体 A として重合体 A 1 の粉末を 5 g、重合体 B として重合体 B 1 の粉末 5 g とした以外は同様の操作を行ない、重合体 A/重合体 B の重量比が 50/50 である水溶性重合体 1-2 を製造した。

【0068】水溶性重合体 1-2 のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレ－分散能の測定結果は表 1 に示した。

(実施例 1-3) 実施例 1-1 において、重合体 A として重合体 A 1 の粉末を 7 g、重合体 B として重合体 B 1 の粉末 3 g とした以外は同様の操作を行ない、重合体 A/重合体 B の重量比が 70/30 である水溶性重合体 1-3 を製造した。水溶性重合体 1-3 のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレ－分散能の測定結果は表 1 に示した。

\*

	水溶性 重合体	重合体 A	重合体 B	A/B (重量比)	カルシウムイ オン捕捉能	高硬度水下での クレ－分散能
実施例						
1-1	1-1	A1	B1	30/70	0.40	0.89
1-2	1-2	A1	B1	50/50	0.42	0.66
1-3	1-3	A1	B1	70/30	0.45	0.62
1-4	1-4	A1	B1	80/20	0.46	0.60
1-5	1-5	A2	B1	30/70	0.40	0.85
1-6	1-6	A2	B1	50/50	0.43	0.66
1-7	1-7	A2	B1	70/30	0.46	0.65
比較例						
1-8	A1	A1	—	100/0	0.49	0.09
1-9	A2	A2	—	100/0	0.50	0.14
1-10	B1	—	B1	0/100	0.36	0.90

【0073】以上の結果より、本発明の水溶性重合体は、カルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるク

\* 【0069】(実施例 1-4) 実施例 1-1 において、重合体 A として重合体 A 1 の粉末を 8 g、重合体 B として重合体 B 1 の粉末 2 g とした以外は同様の操作を行ない、重合体 A/重合体 B の重量比が 80/20 である水溶性重合体 1-4 を製造した。水溶性重合体 1-4 のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレ－分散能の測定結果は表 1 に示した。

(実施例 1-5) 実施例 1-1 において、重合体 A として参考例 2 で得られた重合体 A 2 を乾燥して得られた粉末 3 g と、重合体 B として参考例 3 で得られた重合体 B 1 を乾燥して得られた粉末 7 g とを用いた以外は同様の操作を行ない、重合体 A/重合体 B の重量比が 30/70 である水溶性重合体 1-5 を製造した。

【0070】水溶性重合体 1-5 のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレ－分散能の測定結果は表 1 に示した。

(実施例 1-6) 実施例 1-1 において、重合体 A として重合体 A 2 の粉末を 5 g、重合体 B として重合体 B 1 の粉末 5 g とした以外は同様の操作を行ない、重合体 A/重合体 B の重量比が 50/50 である水溶性重合体 1-6 を製造した。水溶性重合体 1-6 のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレ－分散能の測定結果は表 1 に示した。

【0071】(実施例 1-7) 実施例 1-1 において、重合体 A として重合体 A 2 の粉末を 7 g、重合体 B として重合体 B 1 の粉末 3 g とした以外は同様の操作を行ない、重合体 A/重合体 B の重量比が 70/30 である水溶性重合体 1-7 を製造した。水溶性重合体 1-7 のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレ－分散能の測定結果は表 1 に示した。

(比較例 1-8~1-10) 比較例として、参考例 1 で得られた重合体 A 1、A 2 および B 1 について、カルシウムイオン捕捉能、高硬度水下におけるクレ－分散能の測定を行った。その結果を表 1 にまとめた。

【0072】

【表 1】

レ－分散能双方において、同時に高い作用を示すことが確認された。



(実施例 2) 実施例 2 では、実施例 1 で得られた本発明の水溶性重合体において、本発明の別の課題である該水溶性重合体を含むことを特徴とする洗剤組成物としての評価を行なうため、次に示す通りの方法により再汚染防止能について測定を行なった。

#### 【0074】＜再汚染防止能＞

① 洗濯科学協会より入手した J I S - L 0 8 0 3 綿布を 5 c m × 5 c m に切断し、白布を作成した。この白布を予め日本電色工業社製の測色色差計 N D - 1 0 0 1 D P 型を用いて、白色度を反射率にて測定した。

② 塩化カルシウム 2 水和物 1. 4 7 g に純水を加えて 5 0 0 0 g とし、硬水を調製した。硬水とすすぎ用の水道水を 2 5 ° C の恒温槽につけておいた。

③ ターゴットメーターを 2 5 ° C にセットし、硬水 1 L とクレー 1 g をポットに入れ、1 0 0 r p m で 1 分間攪拌した。その後、白布 1 0 枚を入れ 1 0 0 r p m で 1 分間攪拌した。

【0075】④ 5 % 炭酸ナトリウム水溶液 4 g、5 % 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (L A S) 水溶液 4 g、ゼオライト 0. 1 5 g、固形分換算で 1 % の重合体水溶液 5 g をポットに入れ、1 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌した。

⑤ 手で白布の水を切り、2 5 ° C にした水道水 1 L をポットに入れ、1 0 0 r p m で 2 分間攪拌した。これを 2 回行った。

⑥ ③ から ⑤ を 3 回繰り返した。

⑦ 白布に当て布をして、アイロンでしわを伸ばしながら乾燥させた後、上記測色色差計にて再度白布の白度を反射率にて測定した。

【0076】⑧ 以上の測定結果から下式により再汚染防止率を求めた。

$$\text{再汚染防止率}(\%) = (\text{洗浄後の白色度}) / (\text{原白布の白色度}) \times 100$$

(実施例 2-1 ~ 2-7) 実施例 1 で得られた本発明の水溶性重合体 1-1 ~ 1-7 について、それぞれ上記方法に基づき再汚染防止能の測定を行った。その結果を表 2 にまとめた。

(比較例 2-8 ~ 2-10) 同様に、参考例で得られた重合体 A 1、A 2 および B 1 について測定を行い、結果を表 2 にまとめた。

#### 【0077】

#### 【表 2】

	水溶性重合体	再汚染防止能
実施例		
2-1	1-1	98.5
2-2	1-2	97.9
2-3	1-3	97.9
2-4	1-4	97.9
2-5	1-5	97.7
2-6	1-6	98.1
2-7	1-7	98.0
比較例		
2-8	A1	96.6
2-9	A2	96.7
2-10	B1	97.3

【0078】表 2 から明らかなように、本発明における水溶性重合体は、従来公知の重合体に比べ、優れた再汚染防止能を有している。

(実施例 3) 実施例 3 では、実施例 1 で得られた本発明の水溶性重合体において、本発明の別の課題である該水溶性重合体を含む洗剤組成物としての評価をさらに行なうため、次に示す通りの方法により洗浄能について測定を行なった。

#### ＜洗浄能＞

① 洗濯科学協会より入手した J I S - L 0 8 0 3 綿布を 5 c m × 5 c m に切断し、白布を作成した。湿式人工汚染布も洗濯科学協会より入手した。白布および汚染布を予め日本電色工業社製の測色色差計 N D - 1 0 0 1 D P 型を用いて、白色度を反射率にて測定した。

【0079】② 塩化カルシウム 2 水和物 1. 4 7 g に純水を加えて 5 0 0 0 g とし、硬水を調製した。硬水とすすぎ用の水道水を 2 5 ° C の恒温槽につけておいた。

③ ターゴットメーターを 2 5 ° C にセットし、硬水 5 0 0 m l と汚染布 5 枚、白布 5 枚をポットに入れ、1 0 0 r p m で 1 分間攪拌した。

④ 5 % 炭酸ナトリウム水溶液 2 g、5 % L A S 水溶液 2 g、ゼオライト 0. 0 7 5 g、固形分換算で 1 % の重合体水溶液 1 0 g をポットに入れ、1 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌した。

⑤ 手で白布の水を切り、2 5 ° C にした水道水 5 0 0 m l をポットに入れ、1 0 0 r p m で 2 分間攪拌した。これを 2 回行った。

【0080】⑥ 白布と汚染布に当て布をして、アイロンでしわを伸ばしながら乾燥させた後、上記測色色差計にて再度白布の白度を反射率にて測定した。

⑦ 以上の測定結果から下式により洗浄能を求めた。

$$\text{洗浄能}(\%) = [(\text{洗浄後の汚染布の白色度} - \text{洗浄前の汚染布の白色度}) / (\text{原白布の白色度} - \text{洗浄前の汚染布の白色度})] \times 100$$

(実施例 3-1 ~ 3-4) 実施例 1 で得られた本発明の水溶性重合体 1-1 ~ 1-4 について、それぞれ上記方法に基づき洗浄能の測定を行った。その結果を表 3 にまとめた。

【0081】(比較例 3-5、3-6) 同様に、参考例



で得られた重合体 A 1 および B 1 について測定を行い、結果を表 3 にまとめた。

【0082】

【表 3】

	水溶性 重合体	洗浄能
実施例		
3-1	1-1	40.9
3-2	1-2	41.1
3-3	1-3	41.4
3-4	1-4	40.9
比較例		
3-5	A 1	36.5
3-6	B 1	34.1

【0083】表 3 から明らかなように、本発明における水溶性重合体は、従来公知の重合体に比べ、非常に優れた洗浄能を有している。また、実施例 2 と実施例 3 の結果を合わせることで、本発明の洗剤組成物が非常に優れていることが明らかとなった。

(実施例 4) 実施例 4 では、実施例 1 で得られた本発明の水溶性重合体を含む無機顔料分散剤としての評価を行なうため、次に示す通りの方法により B 型粘度計を用いて無機顔料分散液の粘度の測定を行なった。

【0084】＜無機顔料分散剤の評価方法＞

① まず、固形分換算で 10% の共重合体水溶液を調製した。

② 次に、600 ml のポリ容器に超純水 150 g を入れ、特殊機化工業製の TK ホモミキサー（攪拌部はラボディスパー MR-L 型を使用）を用い、1000 rpm で攪拌しながら、軽質炭酸カルシウム 70 g、重質炭酸カルシウム 105 g およびアルファコート 175 g をこの順で徐々に添加した。添加中、顔料が分散しにくくなれば固形分換算で 10% の共重合体水溶液を適応加えた。

③ すべての顔料を添加後、固形分換算で 10% の共重合体水溶液を総量で 10.5 g になるよう加え、3000 rpm でさらに 15 分間攪拌した。

【0085】④ 攪拌後、25℃ の恒温槽に 30 分入れ、その後 B 型粘度計を用いて 3 分間ローターを回転させて粘度を測定した。

(実施例 4-1、4-2) 実施例 1 で得られた本発明の水溶性重合体 1-2 および 1-3 について、それぞれ上記方法に基づき無機顔料分散剤としての評価を行った。その結果、水溶性重合体 1-2 を用いた無機顔料分散液の粘度は 464 mPa・s であった。また、水溶性重合体 1-3 を用いた粘度は 492 mPa・s であった。

【0086】（比較例 4-3）同様に参考例 3 で得られた重合体 B 1 について測定を行った。重合体 B 1 を用いた粘度は 6640 mPa・s であった。上記の結果から、本発明の水溶性重合体を用いた無機顔料分散剤は、優れた分散性能を有していることがわかった。

(実施例 5) 実施例 5 では、実施例 1 で得られた本発明の水溶性重合体を含む水処理剤としての評価を行なうため、次に示す通りの方法により炭酸カルシウムスケール防止能について測定を行なった。

【0087】＜炭酸カルシウムスケール防止能＞

① まず、塩化カルシウム 2 水和物の 1.56% 水溶液および 3% の炭酸水素ナトリウム水溶液、固形分換算で 0.2% の重合体組成物の水溶液を調製した。

② 次に、容量 225 ml のガラス瓶に純水を 170 g 入れ、1.56% 塩化カルシウム 2 水和物水溶液を 10 g、固形分換算で 0.2% 重合体組成物の水溶液 3 g を混合し、さらに炭酸水素ナトリウム水溶液 10 g および塩化ナトリウム 7 g を加えて、全量を 200 g とした。

③ 得られた炭酸カルシウム 530 ppm の過飽和水溶液を密栓して 70℃ で加熱処理を行った。

【0088】④ 冷却した後、沈殿物を 0.1 μm のメンブランフィルターで濾過し、濾液を JIS の K0101 に従い、分析を行った。

⑤ 以上の測定結果から下式により炭酸カルシウムスケール抑制率 (%) を求めた。

$$\text{スケール抑制率 (\%)} = [(C - B) / (A - B)] \times 100$$

ただし、A：試験前の液中に溶解していたカルシウム濃度 (ppm)

B：試験後水溶性重合体無添加液の濾液中のカルシウム濃度 (ppm)

C：試験後水溶性重合体添加液の濾液中のカルシウム濃度 (ppm)

(実施例 5-1、5-2) 実施例 1 で得られた本発明の水溶性重合体 1-2 および 1-3 について、それぞれ上記方法に基づきスケール防止能の測定を行った。

【0089】その結果、水溶性重合体 1-2 を用いたスケール防止剤のスケール防止能は 49%、水溶液重合体 1-3 を用いたスケール防止剤のスケール防止能は 58% であった。

(比較例 5-3) 同様に、参考例で得られた重合体 A 1 について測定を行った。重合体 A 1 を用いたスケール防止剤のスケール防止能は 21% であった。上記の結果から、本発明の水溶性重合体は、水処理剤としても有効に利用できることがわかった。

【0090】（実施例 6）実施例 6 では、実施例 1 で得られた本発明の水溶性重合体を含む繊維処理剤としての評価を行なうため、次に示す通りの方法により漂白試験を行なった。

＜漂白試験＞

① まず、繊維処理剤液を調製した。即ち、塩化カルシウム 2 水和物を純水に溶解して、炭酸カルシウム換算で 50 ppm をなるように調製した水 1 L 中に過酸化水素 10 g、水酸化ナトリウム 2 g、3 号珪酸ナトリウム 5 g および水溶性重合体 2 g を溶解させた。



【0091】② 次に、精練した綿天竺製ニットを浴比 1/25 で、温度 85℃ 条件下、30 分間漂白を行った。

③ 漂白後、布の風合いおよび白色度について評価した。布の風合いは官能検査法により、ソフト、ややハード、かなりハードの 3 段階にて評価した。白色度は、洗浄能評価で用いた測色色差計により評価した。

(実施例 6-1、6-2) 実施例 1 で得られた本発明の水溶性重合体 1-5 および 1-7 について、それぞれ上記方法のに基づき風合いと白色度を評価した。

【0092】その結果、水溶性重合体 1-5 を用いた繊維処理剤の風合いはソフトで、白色度は 85 であった。また、水溶性重合体 1-7 を用いた繊維処理剤の風合いはソフトで、白色度は 80 であった。

(比較例 6-3) 同様に、参考例で得られた重合体 B1 について測定を行った。重合体 B1 からなる繊維処理剤の風合いはややハードで、白色度は 66 であった。従って、本発明の水溶性重合体を用いた繊維処理剤は、良好な漂白性能を示すことがわかった。

【0093】なお、本発明における高硬度の水とは、実施例で記載されたように、所定条件下で調整された水のこと、JIS 試験用粉体 I、8 種（関東ローム、微粒：日本粉体工業技術協会）のクレー 0.3 g を使用 \*

\* し、試験管等で所定の条件で調整することによって得た、カルシウム濃度が炭酸カルシウム換算で 200 ppm となっている水のことである。

【0094】

【発明の効果】本発明によれば、0.45 以上のカルシウムイオン捕捉能を有する重合体 A と 0.65 以上の高硬度水下におけるクレー分散能を有する重合体 B とを重量比で  $A/B = 20/80 \sim 95/5$  の比率で混合してなる水溶性ポリカルボン酸系重合体混合物を 50 重量% 以上含有させる等することにより、従来得られなかった高い特性を持つ水溶性重合体、すなわち、カルシウムイオン捕捉能が 0.40 以上で、高硬度水下におけるクレー分散能が 0.50 以上と言う、カルシウムイオン捕捉能と高硬度水下におけるクレー分散能の双方において非常に優れた水溶性重合体を提供することが出来る。

【0095】そして、本発明にかかる洗剤組成物は、上記カルシウムイオン捕捉能 0.40 以上で、高硬度水下におけるクレー分散能が 0.50 以上である水溶性重合体を配合してなるため、低硬度水では勿論、高硬度水下においても非常に優れた洗浄力を発揮する。本発明によれば、洗剤組成物と同様にして、優れた無機顔料分散剤や水処理剤や繊維処理剤をも提供することが出来るのである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 1 1 D 3/37

C 1 1 D 3/37

(72) 発明者 山口 繁

大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社  
日本触媒内 ※

※ F ターム (参考) 4H003 AB19 DA01 EA16 EA28 EB32

FA06 FA07 FA37

4J100 AB07R AJ01P AJ02P AJ03P

AJ08Q AJ09Q AK03P AK08P

AK13P AK31Q AK32Q AL08R

AM21R AP01R BA03P BA03R

BA56R CA04 CA05 DA36

DA38 JA57